

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04366553 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 12 . 92**

(51) Int. Cl.

H01M 4/52
H01M 4/32

(21) Application number: **03167554**

(22) Date of filing: **11 . 06 . 91**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **YASUDA HIDEO**

(54) SEALED NICKEL-ZINC BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a long-lived and highly reliable nickel-zinc battery by using a nickel hydroxide positive electrode plate containing a lanthanide element.

CONSTITUTION: A sintered nickel base plate having a determined porosity is impregnated with a nickel nitrate aqueous solution containing determined amounts of lanthanum nitrate and cobalt nitrate, and then dipped in a sodium hydroxide aqueous solution. Thereafter, washing with hot water and drying are conducted to

form a positive electrode plate. The positive electrode plate and a negative electrode plates are lapped in separators, respectively and then alternately laminated to form an electrode plate group, and a potassium hydroxide aqueous solution saturated with zinc oxide is used as an electrolyte to provide a nickel-zinc battery. Thus, the hydrogen gas generated from the zinc negative electrode plate when charged or let alone is effectively absorbed by the positive electrode plate to extend the life, and reliability is improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366553

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl.³

H 0 1 M 4/52
4/32

識別記号

庁内整理番号

8222-4K
8222-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平3-187554

(22) 出願日

平成3年(1991)6月11日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 安田 秀雄

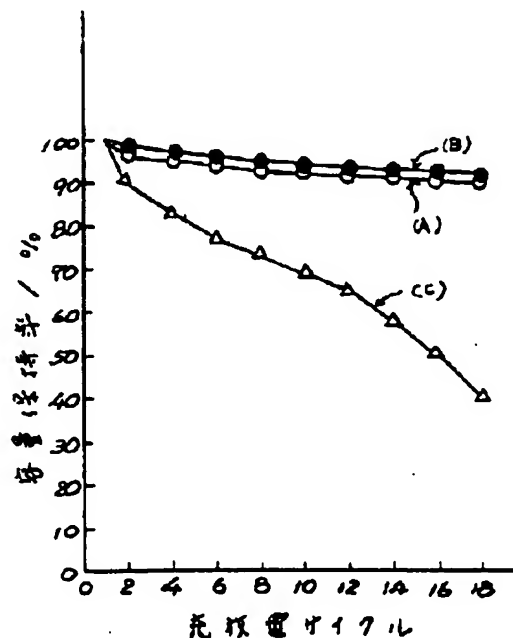
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 密閉形ニッケル・亜鉛電池

(57) 【要約】

【目的】 長寿命で、信頼性の高いニッケル・亜鉛電池を得ることを目的とする。

【構成】 ランタニド元素を含有する水酸化ニッケル正極板を用いる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ランタニド元素を含有する水酸化ニッケル正極板を備えた密閉型ニッケル・亜鉛電池。

【請求項2】ランタニド元素および水酸化コバルトを含有する水酸化ニッケル正極板を備えた密閉型ニッケル・亜鉛電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は密閉型ニッケル・亜鉛電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】近年、電子機器の発展によって新しい高性能の電池の出現が期待されている。そのうち、亜鉛を負極とする電池、例えばアルカリマンガ電池やニッケル・亜鉛電池の高性能化への要求が強まっている。特に、これらの電池は二次電池としての可能性があるが、サイクル寿命が短いために、実用化が困難であった。その大きな技術的な課題としては、亜鉛のデンドライト現象やシェイプチェンジ現象がある。

【0003】これらの課題を克服するための一つの手段として、導電材として銅粉末やカドミウム粉末を添加して電流分布を均一にして、これらの課題を軽減する試みが提案されている（例えばUS NEWS VOL. 49, 26(1990), 特開平1-915949号）。また、円形あるいは楕円状の微孔性のセパレータを使用する試みが提案され（特開平1-42522号）密閉形電池としての寿命性能の向上がはかられている。しかしながら、亜鉛負極板から、充電時あるいは放置中に発生する水素ガスを吸収する技術的な手段がなかったために、ニッケル・カドミウム電池のような信頼性のある密閉形電池にはなりえなかった。

【0004】このように亜鉛電池は、高エネルギー密度の電池として期待されているものの、現在のところ寿命性能が充分でないために実用化レベルには、到達していない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によるニッケル・亜鉛電池は、ランタニド元素を含有する水酸化ニッケル正極板を備えたことを特徴とするものであり、亜鉛負極板から、充電時あるいは放置中に発生する水素ガスを正極板で有効に吸収する能力があり、ニッケル・カドミウム電池のような信頼性のある密閉形電池となりうる。

【0006】

【実施例】以下本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【実施例1】多孔度80%の焼結式ニッケル基板に硝酸ランタン2 mol%, 硝酸コバルト2 mol%を含む5Mの硝酸ニッケル水溶液を80℃で含浸したのち、80℃の5Mの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する。その後、洗浄・乾燥して、理論容量が300 mAh、寸法が0.8×14×52(mm)の正極板を2枚製作した。

2

【0007】つぎに酸化亜鉛粉末80部、金属亜鉛粉末20部および長さ1 mmのナイロンの短繊維0.2部を混合する。つぎにプロピレングリコール30部を加えて混合して、ペースト状にする。さらにポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性デイスパーション溶液3部を加えて混練する。

【0008】その後、厚さ0.1 mmの銅のパンチングメタルに加圧ローラーで圧着してから150℃で乾燥し、再度プレスして酸化亜鉛の理論容量が500 mAhで、寸法が0.7×15×52(mm)の負極板3枚を製作した。

【0009】つぎに、この正極板を0.12mmのポリアミド不織布1枚と厚さ25μmのポリエチレン製の微孔性膜1枚からなるセパレータで包んだのち、ヒートシールした。続いて0.12mmのポリアミド不織布1枚で負極板を包んだのち、正極板と負極板とを交互に積み重ねて極板群とした。

【0010】この極板群と電解液として酸化亜鉛を飽和した8.5Mの水酸化カリウム水溶液2.5mlを用いて公称容量が500mAhの合成樹脂電槽を使用した本発明による角形ニッケル・亜鉛電池(A)を製作した。外形寸法は67×16.5×8(mm)であり、電池には0.5 kg/cm²で作動する安全弁を付けている。

【実施例2】水酸化コバルトを2 mol%, 水酸化ランタンを2 mol%含む5 μの球状水酸化ニッケル粉末85部と金属コバルト粉末10部とカーボニルニッケル粉末5部とを混合する。つぎに0.2%のカルボキシメチルセルローズ40部を加えて、混合してペースト状態にする。

【0011】このペーストを厚さが1.2 mmの発泡ニッケル（住友電工製、商品名セルメット）に減圧充填してから、80℃で20分乾燥してから加圧して、理論容量が300 mAh、寸法が0.8×14×52(mm)の正極板を2枚製作した。

【0012】つぎに酸化亜鉛粉末80部、金属亜鉛粉末20部および長さ1 mmの塩化ビニルとアクリルニトリルとの共重合体の短繊維0.2部をプロピレングリコール30部で混合してペースト状にする。つぎにポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性デイスパーション溶液3部を加えて混練する。その後、厚さ0.1 mmの銅のパンチングメタルに加圧ローラーで圧着してから150℃で乾燥し、再度プレスして酸化亜鉛の理論容量が500 mAhで、寸法が0.7×15×52(mm)の負極板3枚を製作した。つぎに、この正極板を0.12mmのポリアミド不織布1枚と厚さ25μmのポリエチレン製の微孔性膜1枚からなるセパレータで包んだのち、ヒートシールした。つづいて0.12mmのポリアミド不織布1枚で負極板を包んだのち、正極板と負極板とを交互に積み重ねて極板群とした。

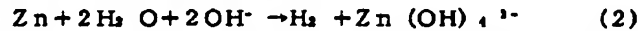
【0013】この極板群と電解液として酸化亜鉛を飽和した8.5 Mの水酸化カリウム水溶液2.5 mlを用いて公称容量が500mAhの合成樹脂電槽を使用した本発明による角形ニッケル・亜鉛電池(B)を製作した。外形寸法は

3

67×16.5×8(mm)であり、電池には0.5 kg/cm²で作動する安全弁を付けている。

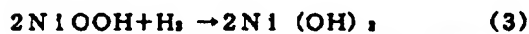
【0014】これらの電池を35℃、0.5Cで6時間充電したのち、同じ温度で2週間保存してから、同じ電流で1.40Vまで放電するというサイクル試験をおこなった。1サイクル目における放電容量を基準とする容量保持率のサイクル経過にともなう変化を図1に示す。比較のために、実施例1において硝酸ランタンを含まない含浸液を使用した以外は電池(A)と同様にして製作した従来の電池(C)の場合も合わせて示した。図2には、電池の重量減少の変化を示す。

【0015】図1より、本発明の電池(A)および*



したがって、本発明の電池では亜鉛極から発生する水素ガスが、電池系外へ放散せずには電池内で吸収されていることがわかる。おそらく、負極から発生した水素ガスは式(3)に示す反応によって正極活物質内に吸収されたものと考えられる。

【0018】



一方、従来の電池の場合は、この水素ガスの吸収能力が低いので、充電時および放電中に発生した水素ガスが放散し、電解液の減少がおこる。とくに、充電後の放電中に水素が発生すると、負極の金属亜鉛が減少するので、放電容量が減少し、その後の充電で正極が過充電されて、酸素ガスが発生するようになる。この酸素ガスは電池内部に水素ガスが蓄積すると負極での吸収が困難になるので、電池系外へ弁を通して放散し、電解液の減少が大きくなったものと推定される。

【0019】つぎに、ランタニド元素として、セリウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、ジスプロシウムの硝酸塩を選定して、実施例1の場合と同様にして電池を製作し、図1の場合と同様な試験をおこなった。12サイクル目の容量保持率と電池重量減少の値を表1にまとめて示す。

【0020】

【表1】

各種添加剤の影響

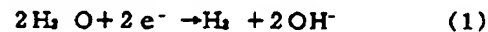
元素の種類	容量保持率	重量減少
無添加	40%	500mg
ランタン	90%	30mg
セリウム	88%	37mg
ネオジウム	92%	26mg
サマリウム	90%	31mg
ユウロビウム	93%	25mg
ジスプロシウム	85%	39mg

4

* (B)の容量低下は従来の電池(C)よりも少ないことがわかる。また、図2の電池の重量減少から、本発明の電池の密閉性が優れているといえる。その理由は次のように考えられる。

【0016】一般にニッケル・亜鉛電池を充電すると、亜鉛極の集電体として使用している銅の集電体表面から局部的に式(1)に示す反応によって水素が発生する。また、電池の保存中に亜鉛極の金属亜鉛が腐食して、式(2)の反応によって、同様に水素ガスが発生する。

【0017】



表から、ランタニド元素を含有した正極板を使用した本発明の密閉形電池は、従来の電池よりもはるかに、性能がよいことがわかる。このように、本発明による密閉電池の性能がすぐれているのは、正極に添加したランタニド元素に活物質の充電生成物であるNiOOHの水素吸収サイトが増加する機能があるものと推定される。

【0021】なお、実施例1で、セパレータとして従来のセロファンを使用した電池についても、同様な試験をおこなったが、微孔性膜を使用したものの方が性能はすぐれていた。

【0022】

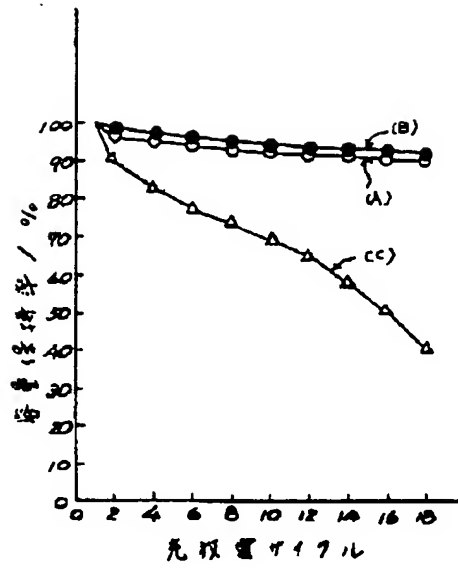
【発明の効果】以上述べたように、本発明の密閉形電池はランタニド元素を正極活物質に含むことにより、充電あるいは電池の放電中において負極から発生する水素ガスを正極活物質に効率よく吸収できるために、長寿命で、信頼性の高い電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の密閉形電池と従来の電池の充放電サイクルにともなう容量保持率を比較した図。

【図2】本発明の密閉形電池と従来の電池の充放電サイクルにともなう重量減少量を比較した図。

【図1】



【図2】

